

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B01D 71/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/62624 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. Dezember 1999 (09.12.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00876 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. März 1999 (20.03.99)	(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, JP, NO, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 198 24 666.8 3. Juni 1998 (03.06.98) DE	Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): CREAVIS GESELLSCHAFT FÜR TECHNOLOGIE UND INNOVATION MBH [DE/DE]; Paul-Baumann-Strasse 1, D-45772 Marl (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): HYING, Christian [DE/DE]; Münsterstrasse 32, D-46414 Rhede (DE). HÖRPEL, Gerhard [DE/DE]; Lerchenhain 84, D-48301 Nottuln (DE). PENTH, Bernd [DE/DE]; St. Barbara-Strasse 1, D-66822 Lebach (DE).		

(54) Title: HYDROPHOBIC PERMEABLE COMPOSITE, METHOD FOR PRODUCING SAID COMPOSITE AND USE OF THE SAME

(54) Bezeichnung: HYDROPHOBER, STOFFDURCHLÄSSIGER VERBUNDWERKSTOFF, VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG UND DESSEN VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to a hydrophobic permeable composite, to a method for producing a hydrophobic permeable composite and to the use of said composite in various processes. Hydrophobic, permeable materials have been known for some time. Plastic materials especially, for example Gore-Tex®, but also materials consisting of other organic polymers are used whenever a material is required to be gas- and steam-permeable but not liquid-permeable. These materials have the disadvantage that they can only be used within a certain temperature range. The inventive composite is characterised by a higher temperature resistance since it consists mainly of inorganic materials. It is also relatively easy to produce since it can be obtained using the sol-gel technique. The inventive composite can be used as a membrane in the oxidation of aromatics, for example in the direct oxidation of benzene to phenol.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen hydrophoben, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff, ein Verfahren zur Herstellung eines hydrophoben, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffs und die Nutzung dieses Verbundwerkstoffs in verschiedenen Prozessen. Hydrophobe, stoffdurchlässige Materialien sind seit langem bekannt. Vor allem Materialien aus Kunststoff, wie z.B. Gore-Tex®, aber auch aus anderen organischen Polymeren werden eingesetzt, wenn ein Stoffdurchgang nur in Form von Gas oder Dampf, nicht aber in Form von Flüssigkeit erfolgen soll. Diese Materialien haben den Nachteil, daß sie nur in einem begrenzten Temperaturbereich einsetzbar sind. Der erfindungsgemäß Verbundwerkstoff zeichnet sich durch eine höhere Temperaturbeständigkeit aus, da er überwiegend aus anorganischen Materialien besteht. Da der erfindungsgemäß Verbundwerkstoff über die Sol-Gel-Technik erhältlich ist, ist die Herstellung des Verbundwerkstoffes relativ einfach. Der erfindungsgemäß Verbundwerkstoff kann als Membran bei der Oxidation von Aromaten, z.B. bei der Diorektoxidation Benzol zu Phenol, eingesetzt werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Hydrophober, stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff, welcher hydrophobe
5 Eigenschaften aufweist, ein Verfahren zur Herstellung dieses stoffdurchlässigen
Verbundwerkstoffes und seine Verwendung.

Hydrophobe stoffdurchlässige Materialien sind seit langem bekannt. Vor allem Membranen aus Teflon (Gore-Tex[®]), aber auch aus anderen organischen Polymeren sind hierbei zu nennen.
10 Diese eignen sich für ein großes Anwendungsgebiet, bei dem es darauf ankommt, daß der Stoffdurchgang durch den porösen Werkstoff nur in Form von Gas oder Dampf nicht aber als Flüssigkeit stattfindet. Hergestellt werden diese Materialien beispielsweise durch Verstrecken von Teflon-Folien, wobei kleinste Risse entstehen, die dann für den Dampf- bzw. Gasdurchgang verantwortlich sind. Durch das hydrophobe Material werden Wassertröpfchen
15 zurückgehalten, da sie aufgrund der großen Oberflächenspannung und der fehlenden Benetzbarkeit der Oberflächen der hydrophoben Materialien nicht in die Poren eindringen können.

Solche hydrophoben Materialien eignen sich für die Gas- und Dampfpermeation aber auch für
20 die Membrandestillation. Zudem werden sie in vielen Bereichen als inerte Filtermaterialien eingesetzt.

Ein Nachteil dieser Materialien ist aber stets der eingeschränkte Temperaturbereich in dem sie verwendet werden können. Anorganische Filtermaterialien dagegen sind sehr viel
25 temperaturstabiler, aber häufig auch hydrophiler.

Durch eine nachträgliche Hydrophobierung von verschiedensten anorganischen Substraten mit Hilfe von Reaktivkomponenten wie Silanen oder Alkyl- oder Fluoralkylverbindungen oder durch Abscheidung von Vorprodukten aus der Gasphase (CVD) sind sehr viele Stoffe
30 hydrophobierbar, allerdings ist die Hydrophobierung nur in einem nachfolgenden Verfahrensschritt möglich. Dieser gestaltet sich teilweise recht aufwendig, so daß eine Hydrophobierung während des eigentlichen Herstellungsprozesses der anorganischen

Filtermaterialien vorteilhaft wäre. Zudem ist es nicht bzw. nur mit erheblichem Aufwand möglich, mittels CVD-Technik große Flächen zu hydrophobieren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, einen stoffdurchlässigen
5 Verbundwerkstoff zur Verfügung zu stellen, welcher hydrophobe Eigenschaften aufweist und der sehr viel kleinere Poren und eine sehr viel höhere Temperaturstabilität als die bekannten Materialien aufweist. Zudem sollte ein einfaches Verfahren zur Herstellung eines solchen Verbundwerkstoffes zur Verfügung gestellt werden.

10 Überraschender Weise wurde gefunden, daß ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers zumindest eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist, durch die
15 Sol-Gel Methode auf einfache Weise hydrophobierbar ist und ein solcher Verbundwerkstoff eine hohe Temperaturstabilität aufweist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist deshalb ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall und/oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er hydrophobe Eigenschaften aufweist.

20 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, bei welchem auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger zumindest eine Suspension gebracht wird, die zumindest eine anorganische Komponente aus zumindest einer Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem der
25 Elementen der 3. bis 7. Hauptgruppe und ein Sol aufweist, und diese Suspension durch zumindest einmaliges Erwärmen auf oder im oder aber auf und im Trägermaterial verfestigt wird, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß zumindest eine der verwendeten anorganischen

Komponenten hydrophobe Eigenschaften aufweist und/oder zumindest ein hydrophobes Material und/oder ein Hydrophobierungsmittel dem Sol und/oder der Suspension zugegeben wird.

5. Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 als Membran bei Membrandestillationen.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff hat den Vorteil, daß er auch bei höheren 10 Temperaturen als die bisher bekannten Materialien eingesetzt werden kann. Dadurch eröffnen sich viele Anwendungsmöglichkeiten, bei welchen der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff eingesetzt werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat außerdem den Vorteil, das hydrophobe 15 Verbundwerkstoffe hergestellt werden können, ohne daß zusätzliche, kosten-, zeit- und/oder energieintensive Verfahrensschritte durchgeführt werden müssen.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff wird im folgenden beispielhaft beschrieben, ohne daß der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff auf diese Ausführungsart beschränkt ist.

20 Der erfindungsgemäße stoffdurchlässige Verbundwerkstoff, der hydrophobe Eigenschaften aufweist, weist als Basis zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger auf. Auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers weist der Träger zumindest eine anorganische Komponente auf, die im wesentlichen zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, zumindest einem Halbmetall oder zumindest einem Mischmetall mit 25 zumindest einem Element der 3. bis 7 Hauptgruppe aufweist. Unter dem Inneren eines Trägers werden in der vorliegenden Erfindung Hohlräume oder Poren in einem Träger verstanden.

Vorzugsweise tragen die inneren und äußeren oder die inneren und die äußeren Oberflächen 30 des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes hydrophobe Schichten. Diese Schichten können zumindest Alkyl-, Fluoralkyl-, und/oder Aryl-Gruppen aufweisen. Die inneren und/oder äußeren Oberflächen des Verbundwerkstoffes können aber auch Wachs und/oder

Polymerschichten tragen. Die Polymerschichten können hydrophobe Materialien, ausgewählt aus Polyethylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylidenchlorid, Polyisopren, Polybutadien, thermisch behandeltem Polyimid, thermisch behandeltem Polyetherimid, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyacrylat, Polyimidazol oder ein Gemisch dieser Polymere aufweisen. Vorzugsweise weist das in den hydrophoben Schichten vorhandene hydrophobe Material einen Schmelz- und/oder Erweichungspunkt unterhalb von 5 500 °C auf.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff, der hydrophobe Eigenschaften aufweist, weist vorzugsweise einen Anteil an hydrophobem Material von 0,0001 Gew.-% bis 40,0 Gew.-%, 10 besonders bevorzugt von 0,01 bis 20 Gew.-% auf.

Je nach Herstellung des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes mit hydrophoben Eigenschaften kann es vorkommen, daß sich das hydrophobe Material chemisch und physikalisch 15 oder chemisch oder physikalisch von dem bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes eingesetzten Material unterscheidet.

Erfindungsgemäß kann der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger Zwischenräume mit einer Größe von 1 nm bis 500 µm aufweisen. Die Zwischenräume können Poren, Maschen, Löcher, Kristallgitterzwischenräume oder Hohlräume sein. Der Träger kann zumindest ein 20 Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Glas, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen oder aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, aufweisen. Die Träger, welche die vorgenannten Materialien aufweisen können, können durch eine chemische, thermische oder einer 25 mechanischen Behandlungsmethode oder einer Kombination der Behandlungsmethoden modifiziert worden sein. Vorzugsweise weist der Verbundwerkstoff einen Träger, der zumindest ein Metall, eine Naturfaser oder einen Kunststoff aufweist auf, der nach zumindest einer mechanischen Verformungstechnik bzw. Behandlungsmethode, wie z.B. Ziehen, Stauchen, Walken, Walzen, Recken oder Schmieden modifiziert wurde. Ganz besonders 30 bevorzugt weist der Verbundwerkstoff zumindest einen Träger, der zumindest verwobene, verklebte, verfilzte oder keramisch gebundene Fasern, oder zumindest gesinterte oder verklebte Formkörper, Kugeln oder Partikel aufweist, auf. In einer weiteren bevorzugten

Ausführung kann ein perforierter Träger verwendet werden. Stoffdurchlässige Träger können auch solche sein, die durch Laserbehandlung oder Ionenstrahlbehandlung stoffdurchlässig werden oder gemacht worden sind.

- 5 Es kann vorteilhaft sein, wenn der Träger Fasern aus zumindest einem Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Glas, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Verbundstoffen und Naturprodukten oder Fasern aus zumindest einer Kombination dieser Materialien, wie z.B. Asbest, Glasfasern, Kohlefasern, Metalldrähte, Stahldrähte, Steinwollfasern, Polyamidfasern, Kokosfasern, beschichtete Fasern, aufweist.
- 10 Vorzugsweise werden Träger verwendet, die verwobene Fasern aus Metall oder Legierungen aufweist. Als Fasern aus Metall können auch Drähte dienen. Ganz besonders bevorzugt weist der Verbundwerkstoff einen Träger auf, der zumindest ein Gewebe aus Stahl oder Edelstahl, wie z.B. aus Stahldrähten, Stahlfasern, Edelstahldrähten oder Edelstahlfasern durch Weben hergestellte Gewebe, aufweist, welches vorzugsweise Maschenweite von 5 bis 500 µm, 15 besonders bevorzugt Maschenweiten von 50 bis 500 µm und ganz besonders bevorzugt Maschenweiten von 70 bis 120 µm, aufweist.

Der Träger des Verbundwerkstoffes kann aber auch zumindest ein Streckmetall mit einer Porengröße von 5 bis 500 µm aufweisen. Erfindungsgemäß kann der Träger aber auch zumindest ein körniges, gesintertes Metall, ein gesintertes Glas oder ein Metallvlies mit einer 20 Porenweite von 0,1 µm bis 500 µm, vorzugsweise von 3 bis 60 µm, aufweisen.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff weist vorzugsweise zumindest einen Träger auf, der zumindest Aluminium, Silicium, Cobalt, Mangan, Zink, Vanadium, Molybdän, Indium, Blei, 25 Wismuth, Silber, Gold, Nickel, Kupfer, Eisen, Titan, Platin, Edelstahl, Stahl, Messing, eine Legierung aus diesen Materialien oder ein mit Au, Ag, Pb, Ti, Ni, Cr, Pt, Pd, Rh, Ru und/oder Ti beschichtetes Material aufweist.

Die im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff vorhandene anorganische Komponente kann 30 zumindest eine Verbindung aus zumindest einem Metall, Halbmetall oder Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe des Periodensystems oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweisen. Dabei können die Verbindungen der Metalle,

Halbmetalle oder Mischmetalle zumindest Elemente der Nebengruppenelemente und der 3. bis 5. Hauptgruppe oder zumindest Elemente der Nebengruppenelemente oder der 3. bis 5. Hauptgruppe aufweisen, wobei diese Verbindungen eine Korngröße von 0,001 bis 25 µm aufweisen. Vorzugsweise weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe oder zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder zumindest eine Verbindung eines Elementes der 3. bis 8. Nebengruppe und zumindest eines Elementes der 3. bis 5. Hauptgruppe mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, Ge, Si, C, Ga, Al oder B oder eine Mischung dieser Verbindungen auf.

10 Besonders bevorzugt weist die anorganische Komponente zumindest eine Verbindung zumindest eines der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb oder Bi mit zumindest einem der Elemente Te, Se, S, O, Sb, As, P, N, C, Si, Ge oder Ga, wie z.B. TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , BC, SiC, Fe_3O_4 , SiN, SiP, Nitride, Sulfate, Phosphide, Silicide, Spinelle oder Yttriumaluminiumgranat, oder eines dieser der 15 Elemente selbst auf. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z.B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht hydrolisierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Methylsiliciumsesquioxid-Gläser, aufweisen.

20

Vorzugsweise liegt zumindest eine anorganische Komponente in einer Korngrößenfraktion mit einer Korngröße von 1 bis 250 nm oder mit einer Korngröße von 260 bis 10 000 nm vor.

25 Es kann vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen zumindest einer anorganischen Komponente aufweist. Ebenso kann es vorteilhaft sein, wenn der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff zumindest zwei Korngrößenfraktionen von zumindest zwei anorganischen Komponenten aufweist. Das Korngrößenverhältnis kann von 1 : 1 bis 1 : 10 000, vorzugsweise von 1 : 1 bis 1 : 100 betragen. Das 30 Mengenverhältnis der Korngrößenfraktionen im Verbundwerkstoff kann vorzugsweise von 0,01 : 1 bis 1 : 0,01 betragen.

Die Stoffdurchlässigkeit des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes wird durch die Korngröße der verwendeten zumindest einen anorganischen Komponente auf Teilchen mit einer bestimmten maximalen Größe begrenzt.

- 5 Die eine anorganische Komponente aufweisende Suspension, über welche der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff erhältlich ist, kann zumindest eine Flüssigkeit, ausgewählt aus Wasser, Alkohol und Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten aufweisen.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes, 10 der hydrophobe Eigenschaften aufweist, kann dieser, ohne Zerstörung der im Inneren des Trägers und/oder auf dem Träger verfestigten anorganischen Komponente, biegsam ausgeführt sein. Vorzugsweise ist der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff auf einen kleinsten Radius von bis zu 1 mm biegsam.

- 15 Die Porengrößen des hydrophobe Eigenschaften aufweisenden, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes beträgt vorzugsweise von 1 nm bis 0,5 µm.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 wird im folgenden beispielhaft beschrieben, 20 ohne darauf beschränkt zu sein.

Erfindungsgemäß können die bekannten Methoden der Hydrophobierung, die unter anderem für Textilien angewendet werden (D. Knittel; E. Schollmeyer; Melliand Textilber. (1998) 79(5), 362-363), unter geringfügiger Änderung der Rezepturen, auch für poröse stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe, welche z.B. nach dem in PCT/EP98/05939 beschriebenen 25 Verfahren hergestellt wurden, ebenfalls angewendet werden. Zu diesem Zweck wird ein stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff mit einer Lösung behandelt, die zumindest einen hydrophoben Stoff aufweist. Es kann vorteilhaft sein, wenn die Lösung als Lösungsmittel Wasser, welches vorzugsweise mit einer Säure, vorzugsweise Essigsäure oder Salzsäure, auf 30 einen pH-Wert von 1 bis 3 eingestellt wurde, und/oder einen Alkohol, vorzugsweise Ethanol, aufweist. Der Anteil an mit Säure behandeltem Wasser bzw. an Alkohol am Lösungsmittel kann jeweils von 0 bis 100 Vol.-% betragen. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Wasser am

Lösungsmittel von 0 bis 60 Vol.-% und der Anteil an Alkohol von 40 bis 100 Vol.-%. In das Lösungsmittel werden zum Erstellen der Lösung 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-% eines hydrophoben Stoffes gegeben werden. Als hydrophobe Stoffe können z.B. Silane verwendet werden. Überraschenderweise findet eine gute Hydrophobierung nicht nur mit stark hydrophoben Mitteln wie zum Beispiel mit dem Triethoxy(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8-tridecafluorooctyl)silan statt, sondern eine Behandlung mit Methyltriethoxysilan oder i-Butyltriethoxysilan ist vollkommen ausreichend, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Die Lösungen werden, zur gleichmäßigen Verteilung der hydrophoben Stoffe in der Lösung, bei Raumtemperatur gerührt.

10

Die Behandlung des stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes kann durch Tauchen, Aufspritzen, Aufsprühen oder ähnliche geeignete Verfahren erfolgen. Nach der Behandlung des Verbundwerkstoffes mit der Lösung wird dieser bei Temperaturen von 50 bis 200 °C, vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 150 °C getrocknet. Nach dem Trocknen erhält man einen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff, welcher hydrophobe Eigenschaften aufweist.

Vorzugsweise wird ein wie in PCT/EP98/05939 beschriebener Verbundwerkstoff verwendet. Bei diesem Verfahren zur Herstellung eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes wird in und auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurchlässigen Träger, zumindest eine Suspension gebracht, die zumindest eine anorganische Komponente, aus zumindest einer Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls oder eines Mischmetalls mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, aufweist und durch zumindest einmaliges Erwärmen wird die Suspension auf oder im oder auf und im Trägermaterial verfestigt.

25 In diesem Verfahren kann es vorteilhaft sein, die Suspension auf und in oder aber auf oder in zumindest einen Träger durch Aufdrucken, Aufpressen, Einpressen Aufrollen, Aufrakeln, Aufstreichen, Tauchen, Spritzen oder Aufgießen zu bringen.

Der durchbrochene und stoffdurchlässige Träger auf den oder in den oder aber auf den und in 30 den zumindest eine Suspension gebracht wird kann zumindest ein Material, ausgewählt aus Kohlenstoff, Metallen, Legierungen, Keramiken, Mineralien, Kunststoffen, amorphen Substanzen, Naturprodukten, Verbundstoffen, Verbundwerkstoffen oder aus zumindest einer

Kombination dieser Materialien aufweisen. Als stoffdurchlässige Träger können auch solche verwendet werden, die durch Behandlung mit Laserstrahlen oder Ionenstrahlen stoffdurchlässig gemacht wurden. Vorzugsweise werden als Träger Gewebe aus Fasern oder Drähten der oben angegeben Materialien, wie z.B. Metallgewebe oder Kunststoffgewebe verwendet.

5

Die verwendete Suspension, die zumindest eine anorganische Komponente und zumindest ein Metalloxidsol, zumindest ein Halbmetalloxidsol oder zumindest ein Mischmetalloxidsol oder eine Mischung dieser Sole aufweisen kann, kann durch Suspendieren zumindest einer anorganischen Komponente in zumindest einem dieser Sole hergestellt werden.

10

Die Sole werden durch Hydrolisieren zumindest einer Verbindung, vorzugsweise zumindest einer Metallverbindung, zumindest einer Halbmetallverbindung oder zumindest einer Mischmetallverbindung mit zumindest einer Flüssigkeit, einem Feststoff oder einem Gas erhalten, wobei es vorteilhaft sein kann, wenn als Flüssigkeit z.B. Wasser, Alkohol oder eine Säure, als 15 Feststoff Eis oder als Gas Wasserdampf oder zumindest eine Kombination dieser Flüssigkeiten, Feststoffe oder Gase eingesetzt wird. Ebenso kann es vorteilhaft sein, die zu hydrolisierende Verbindung vor der Hydrolyse in Alkohol oder eine Säure oder eine Kombination dieser Flüssigkeiten zu geben. Als zu hydrolisierende Verbindung wird vorzugsweise zumindest ein 20 Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat, eine Metallalkoholatverbindung oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung, besonders bevorzugt zumindest eine Metallalkoholatverbindung, ein Metallnitrat, ein Metallchlorid, ein Metallcarbonat oder zumindest eine Halbmetallalkoholatverbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Elemente Ti, Zr, Al, Si, Sn, Ce und Y oder der Lanthanoiden und Actinoiden, wie z.B. Titanalkoholate, wie z.B. Titanisopropylat, Siliziumalkoholate, Zirkoniumalkoholate, oder ein 25 Metallnitrat, wie z.B. Zirkoniumnitrat, hydrolisiert.

Bei diesem Verfahren kann es vorteilhaft sein, die Hydrolyse der zu hydrolisierenden Verbindungen mit zumindest dem halben Molverhältnis Wasser, Wasserdampf oder Eis, bezogen auf die hydrolisierbare Gruppe, der hydrolisierbaren Verbindung, durchzuführen.

30 Die hydrolisierte Verbindung kann zum Peptisieren mit zumindest einer organischen oder anorganischen Säure, vorzugsweise mit einer 10 bis 60 %igen organischen oder anorganischen Säure, besonders bevorzugt mit einer Mineralsäure, ausgewählt aus Schwefelsäure, Salzsäure,

Perchlorsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure oder einer Mischung dieser Säuren behandelt werden.

Es können nicht nur Sole verwendet werden, die wie oben beschrieben hergestellt wurden,
5 sondern auch handelsübliche Sole, wie z.B. Titannitratsol, Zirkonnitratsol oder Silicasol.

Es kann vorteilhaft sein, wenn zumindest eine anorganische Komponente, welche eine Korngröße von 1 bis 10 000 nm aufweist, in zumindest einem Sol suspendiert wird.
Vorzugsweise wird eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung,
10 ausgewählt aus Metallverbindungen, Halbmetallverbindungen, Mischmetallverbindungen und Metallmischverbindungen mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe, oder zumindest eine Mischung dieser Verbindungen aufweist, suspendiert. Besonders bevorzugt wird zumindest eine anorganische Komponente, die zumindest eine Verbindung aus den Oxiden der Nebengruppenelemente oder den Elementen der 3. bis 5. Hauptgruppe,
15 vorzugsweise Oxide ausgewählt aus den Oxiden der Elemente Sc, Y, Ti, Zr, Nb, Ce, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb und Bi, wie z.B. Y_2O_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 aufweist, suspendiert. Die anorganische Komponente kann auch Alumosilicate, Aluminiumphosphate, Zeolithe oder partiell ausgetauschte Zeolithe, wie z.B. ZSM-5, Na-ZSM-5 oder Fe-ZSM-5 oder amorphe mikroporöse Mischoxide, die bis zu 20 % nicht
20 hydrolisierbare organische Verbindungen enthalten können, wie z.B. Vanadinoxid-Siliziumoxid-Glas oder Aluminiumoxid-Siliciumoxid-Methylsiliciumsesquioxid-Gläser, aufweisen.

Vorzugsweise beträgt der Massenanteil der suspendierten Komponente das 0,1 bis 500-fache
25 der eingesetzten hydrolisierten Verbindung.

Durch die geeignete Wahl der Korngröße der suspendierten Verbindungen in Abhängigkeit von der Größe der Poren, Löcher oder Zwischenräume des durchbrochenen stoffdurchlässigen Trägers, aber auch durch die Schichtdicke des erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffes sowie
30 das anteilige Verhältnis Sol-Lösungsmittel-Metallocid lässt sich die Rissfreiheit im stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff optimieren.

Bei der Verwendung eines Maschengewebes mit einer Maschenweite von z.B. 100 µm können zur Erhöhung der Rißfreiheit vorzugsweise Suspensionen verwendet werden, die eine suspendierte Verbindung mit einer Korngröße von mindestens 0,7 µm aufweist. Im allgemeinen sollte das Verhältnis Korngröße zu Maschen- bzw. Porengröße von 1 : 1 000 bis 5 50 : 1 000 betragen. Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann vorzugsweise eine Dicke von 5 bis 1000 µm, besonders bevorzugt von 50 bis 150 µm, aufweisen. Die Suspension aus Sol und zu suspendierenden Verbindungen weist vorzugsweise ein Verhältnis Sol zu zu suspendierenden Verbindungen von 0,1 : 100 bis 100 : 0,1, vorzugsweise von 0,1 : 10 bis 10 : 0,1 Gewichtsteilen auf.

10

Die auf oder im oder aber auf und im Träger vorhandenen Suspension wird bei diesem Verfahren durch Erwärmen dieses Verbundes auf 50 bis 1 000 °C verfestigt werden. In einer besonderen Ausführungsvariante dieses Verfahrens wird dieser Verbund für 10 min. bis 15 Stunden einer Temperatur von 50 bis 100 °C ausgesetzt. In einer weiteren besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens wird dieser Verbund für 1 Sekunde bis 10 Minuten einer Temperatur von 100 bis 800 °C ausgesetzt.

Das Erwärmen des Verbundes kann bei diesem Verfahren mittels erwärmerter Luft, Heißluft, Infrarotstrahlung, Mikrowellenstrahlung oder elektrisch erzeugter Wärme, erfolgen. In einer weiteren besonderen Ausführungsart dieses Verfahrens kann es vorteilhaft sein, wenn das 20 Erwärmen des Verbundes unter Nutzung des Trägermaterials als elektrische Widerstandsheizung erfolgt. Zu diesem Zweck kann über zumindest zwei Kontakte der Träger an eine Stromquelle angeschlossen werden. Je nach Stärke der Stromquelle und Höhe der abgegebenen Spannung heizt sich der Träger bei eingeschaltetem Strom auf und die in und auf 25 seiner Oberfläche vorhandene Suspension kann durch diese Erwärmung verfestigt werden.

In einer besonderen Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens kann der stoffdurchlässige Verbundwerkstoff, der hydrophobe Eigenschaften aufweist dadurch hergestellt werden, daß in dem oben bzw. in PCT/EP98/05939 beschriebenen Verfahren zur Herstellung eines 30 stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes ein Sol und/oder eine Suspension eingesetzt wird, dem bzw. der feinverteilte Wachse und/oder Polymere zugegeben werden. Bei der Verfestigung des Sols bzw. der Suspension werden die Wachse und/oder Polymere bei Temperaturen unterhalb

von 500°C aufgeschmolzen und legen sich als dünner Film um die Partikel herum, so daß die gesamte innere und äußere Oberfläche des Verbundwerkstoffs durch eine dünne Wachs und/oder Polymerschicht bedeckt ist. Zum Einsatz können hier nahezu alle bekannten Polymere oder Wachse kommen, die unterhalb von 500°C schmelzen und/oder fließfähig werden, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, 5 Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylidenchlorid, Polyisopren, Polybutadien, Polyimid, Polyetherimid, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyimidazol oder ein Gemisch dieser Polymere. Die Wachse und/oder Polymere müssen nicht als hydrophobe Materialien vorliegen, sondern es ist völlig ausreichend, wenn sie die 10 hydrophoben Eigenschaften während der Heizphase bei einer Temperatur von bis zu 500 °C durch eine chemische und/oder physikalische Veränderung ihrer Struktur erhalten.

In einer weiteren Ausführungsart des erfindungsgemäßen Verfahrens können stoffdurchlässige Verbundwerkstoffe dadurch hergestellt werden, daß zu einem wie oben beschrieben 15 hergestellten Sol oder einer wie oben beschrieben hergestellten Suspension mit der ein Träger in der oben bzw. in PCT/EP98/05939 beschriebenen Weise behandelt wird, Alkyl-, Aryl- oder Fluoralkylsilane gegeben werden. Während des Verfestigungsprozesses kommt es zu einer teilweisen, aber ausreichenden Ausrichtung der Alkyl-, Aryl- oder Fluoralkylketten, so daß die 20 Oberflächen hydrophob ausgestattet sind. Die Temperung auf bis zu 500 °C führt zu keinem wesentlichen Abbau der Alkylkomponenten. Ein solcher hydrophobierter stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff kann bei Temperaturen von bis zu 250 °C eingesetzt werden.

Durch die hier beschriebenen Arten von Verfahren zur Herstellung von stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffen, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen, sind Materialien mit 25 Porengrößen im Bereich von 1 nm bis 0,5 µm zugänglich, die vollständig hydrophobiert vorliegen.

Die stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffe gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9. die hydrophobe Eigenschaften aufweisen, können in verschiedenen Bereichen der Stofftrennung 30 eingesetzt werden. Hier sind vor allem die im folgenden beschriebenen Anwendungen zu nennen, wobei die Anwendung der Verbundwerkstoffe nicht hierauf beschränkt ist.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann bei der Membrandestillation als Membran verwendet werden. Bei der Membrandestillation eingesetzte Membranen zeichnen sich dadurch aus, daß das flüssige Stoffgemisch, welches durch die Destillation getrennt werden soll die Membranen nicht benetzt. Gleichzeitig sollen die Membranen sehr temperaturstabil sein und sich nicht bei höheren Temperaturen verändern. Eine Erhöhung der Destillationstemperatur hat zudem häufig auch noch verfahrenstechnische Vorteile. Die erfindungsgemäßen stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffe, die hydrophobe Eigenschaften aufweisen, sind in Membrandestillationen den bekannten Membranen vorzuziehen, da sie über einen größeren Temperaturbereich eingesetzt werden können, ohne daß sie einer Änderungen ihrer Eigenschaften unterliegen, gleichzeitig lassen sie sich in einem weiten Bereich von Porengrößen herstellen und können mit Dicken von weniger als 100 µm hergestellt werden.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann ebenfalls bei der Pervaporation verwendet werden. Genau wie bei der Membrandestillation findet man auch verfahrenstechnische Vorteile beim Einsatz der beschriebenen erfindungsgemäßen hydrophoben stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffe in der Pervaporation. Die beschriebenen Verbundwerkstoffe sind in der organophilen Pervaporation den herkömmlichen Materialien überlegen aufgrund ihrer höheren thermischen Stabilität. Durch eine besondere Ausführungsform der hydrophoben stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffe hindurch wandern organische Moleküle schneller als Wasser, so daß hierdurch selektiv Organica aus wäßrigen Lösungen abgetrennt werden können.

Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff kann außerdem bei der Dampfpermeation als Membran verwendet werden. Diesem, der Pervaporation ähnlichem Verfahren, liegt der gleiche Permeationssmechanismus durch eine selektive Membran zu Grunde wie bei der Pervaporation, daher ist klar, daß auch hier eine Organica-Abtrennung mit einer besonderen Ausführungsform des Verbundwerkstoffes möglich ist. Hier ist die Temperaturstabilität des Werkstoffes von besonderer Bedeutung, da bei der Dampfpermeation gegebenenfalls bei recht hohen Temperaturen gearbeitet wird.

Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe können auch als Membrane zur Unterstützung beim Einbringen von Gasen in Flüssigkeiten verwendet werden. Beim Einbringen von Gasen in wäßrige Flüssigkeiten besteht das Problem, daß die Gasblasen häufig sehr groß sind und somit eine relativ kleine Oberfläche besitzen. Dies kann durch den Einsatz von Membranen zum

Einbringen von Luft oder anderen Gasen in diese Fluide verbessert werden. Dazu wird das Gas durch die Poren einer Membran hindurch in das Fluid gedrückt. Die sehr kleinen Blasen (in Abhängigkeit vom verwendeten Porenradius der Membran) besitzen eine sehr viel größere spezifische Oberfläche als Blasen die durch andere Techniken in ein Fluid eingebracht werden.

5 (M. J. Semmens; C. J. Gantzer; M. J. Bonnette; US 5 674 433) Es müssen allerdings Drücke aufgewendet werden, die größer sind als der "bubble-point" der entsprechenden Membran (je nach Porengröße bis zu 30 bis 40 bar). Bei Nutzung von hydrophoben stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffen für eine solche Begasung hydrophiler Fluide, brauchen die Drücke nur größer als der hydrostatische Druck der Flüssigkeit zu sein, da die Flüssigkeit nicht in die 10 Poren eindringen kann und es somit nicht zu den damit verbunden Effekten der Porenfüllung und dem daraus resultierenden hohen "bubble-point" kommt.

Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe können ebenfalls zur Aufkonzentrierung temperaturempfindlicher Produkte verwendet werden. Die Aufkonzentrierung oder 15 Entwässerung sehr temperaturempfindlicher Produkte kann durch eine besondere Modulkonfiguration unter Nutzung hydrophober stoffdurchlässiger Verbundwerkstoffe erfolgen. Dabei wird auf der einen Seite der hydrophoben Trennwand das aufzukonzentrierende Fluid (z.B. ein Fruchtsaft) entlanggeführt und auf der anderen Seite wird eine extern hergestellte konzentrierte Salzlösung vorbeigeführt. Aufgrund dessen, daß es sich um eine hydrophobe 20 Trennwand handelt, kommt es zu keinem Kontakt zwischen den beiden Flüssigkeiten. Durch den Gasraum der Poren hindurch kann aber ein Wasserdampf-Austausch erfolgen, so daß aufgrund des unterschiedlichen osmotischen Druckes die Salzlösung Wasser aufnehmen und das zu entwässernde Produkt Wasser abgeben kann.

25 Ebenfalls kann ein erfindungsgemäßer Verbundwerkstoff zur Membranfiltration verwendet werden. Bei der Filtration der verschiedensten Produkte mit Hilfe von Membrane stellt sich häufig das Problem, daß die Filtratleistung von der Bildung von Oberflächenschichten abhängig ist. Dieses sog. Fouling kann durch den Einsatz von sehr hydrophilen Membranen zurückgedrängt werden, aber auch durch den Einsatz von hydrophoben Filtermaterialien läßt 30 sich das Fouling zurückdrängen. Der Fluß bei Filtrationsversuchen steigert sich bei Einsatz von hydrophoben stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffen vor allem immer dann, wenn Organica filtriert werden und die Foulingschichten aus sehr hydrophilen Ablagerungen bestehen. Die

Leistungssteigerungen durch Einsatz der hydrophoben stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffe können bei einer solchen Konstellation im Bereich von 10 % bis zu 80 % liegen.

- Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe können auch als Membranreaktoren Verwendung finden. Bei bestimmten Bauformen von Membranreaktoren kann es von Vorteil sein, hydrophobe Membranen zu verwenden. Diese sind in Membranreaktoren von Vorteil, wenn hydrophobe und hydrophile Bestandteile des Reaktionsgemisches voneinander getrennt werden müssen oder selektiv durch eine Membran zudosiert werden sollen. In diesen Fällen eignen sich die erfindungsgemäßen hydrophoben stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffe sehr gut, da sie wie bereits angeführt über einen größeren Temperaturbereich konstante Eigenschaften zeigen.
- Die erfindungsgemäßen Verbundwerkstoffe können z.B. als Membranen in Membranreaktoren, in denen die Oxidation von Aromaten, z.B. die Direktoxidation von Benzol zu Phenol, abläuft, verwendet werden.
- Fig. 1 zeigt schematisch eine Anwendungsmöglichkeit des erfindungsgemäßen hydrophoben, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes.

In Fig. 1 ist eine Aufkonzentrationszelle schematisch dargestellt. Diese wird durch den hydrophoben, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff M in zwei Kammern unterteilt. In die eine Kammer strömt die Flüssigkeit A1, der Wasser entzogen werden soll. Diese kann z.B. ein Fruchtsaft sein. In die andere Kammer strömt eine Flüssigkeit B1, die das Wasser aufnehmen soll. Diese Flüssigkeit kann z.B. eine konzentrierte Salzlösung sein. Durch den hydrophoben, stoffdurchlässigen Verbundwerkstoff kann Wasser aus dem Fruchtsaft in Form von Dampf in die konzentrierte Salzlösung überreten. Da beide Lösungen (A1 und B1) überwiegend Wasser enthalten, findet eine direkte Durchmischung der Lösungen auf Grund der hydrophoben Eigenschaften des Verbundwerkstoffes aber nicht statt. Die an Wasser abgereicherte Lösung A2 wird aus der einen Kammer und die Salzlösung, die das Wasser aufgenommen hat B2 wird aus der anderen Kammer ausgeschleust.

- Der erfindungsgemäße Verbundwerkstoff, das erfindungsgemäße Verfahren zu dessen Herstellung und seine Verwendung wird in den folgenden Beispielen näher beschrieben, ohne darauf beschränkt zu sein.

Beispiel 1.1 Herstellung eines Verbundwerkstoff nach dem in PCT/EP98/05939 beschriebenen Verfahren

5 120 g Titanetraisopropylat wurden mit 140 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100 g 25 %ige Salzsäure wurde bis zum Klarwerden der Phase gerührt und 280 g α -Aluminiumoxid des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt. Anschließend wurde diese Suspension in dünner Schicht auf ein
10 Metallnetz aufgebracht und bei 550 °C innerhalb kürzester Zeit verfestigt.

Beispiel 1.2.a Hydrophobierung bereits bestehender Verbundwerkstoffe

Ein nach Beispiel 1.1 hergestellter Verbundwerkstoff wurde in eine Lösung getaucht, die aus
15 folgenden Komponenten bestand: 1 % Dynasilan F 8261, 2 % VE-Wasser, welches mit Essigsäure auf pH 2,5 angesäuert wurde, und 97 % Ethanol. Vor der Benutzung mußte die Lösung 5 h bei Raumtemperatur gerührt werden. Nachdem man überstehende Lösung abtropfen lassen hatte, konnte der Verbundwerkstoff bei 80 °C bis 150 °C getrocknet und anschließend genutzt werden.

20

Beispiel 1.2.b Hydrophobierung bereits bestehender Verbundwerkstoffe

Ein nach Beispiel 1.1 hergestellter Verbundwerkstoff wurde in eine Lösung getaucht, die aus
folgenden Komponenten bestand: 5 % Methyltriethoxysilan, 0,5 % Salzsäure 35 %ig; 40 %
25 Ethanol und 54,5 % VE-Wasser. Vor Benutzung mußte die Lösung ca. 10 min bei Raumtemperatur gerührt werden. Nachdem man überstehende Lösung abtropfen lassen hatte, konnte der Verbundwerkstoff bei 80 °C bis 150 °C getrocknet und anschließend genutzt werden.

30 **Beispiel 1.3.a.1 Hydrophobierung durch Zugabe von Silanen zum Sol der Herstellung des Verbundwerkstoffs**

50 g Titanetraisopropylat und 40 g Dynasilan F 8261 wurden mit 130 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100 g 25 %iger Salzsäure wurde bis zum Klarwerden der Phase gerührt und 280 g α -Aluminiumoxid des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über 5 Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt. Anschließend wurde diese Suspension auf ein Edelstahlgewebe aufgebracht und bei ca. 500 °C innerhalb kürzester Zeit verfestigt.

Beispiel 1.3.a.2 Hydrophobierung durch Zugabe von Silanen zum Sol bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes

10

50 g Titanetraisopropylat und 30 g i-Butyltriethoxisilan wurden mit 130 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100 g 25 %iger Salzsäure wurde bis zu Klarwerden der Phase gerührt und 280 g α -Aluminiumoxid des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen zugegeben und über mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt. Anschließend wurde diese Suspension auf ein Drahtnetz aufgebracht und bei ca. 500 °C innerhalb kürzester Zeit verfestigt.

Beispiel 1.3.a.3 Hydrophobierung durch Zugabe von Silanen zum Sol bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes

20

50 g Titanetraisopropylat und 30 g Methyltriethoxysilan wurden mit 130 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach Zugabe von 100 g 25 %iger Salzsäure wurde bis zum Klarwerden der Phase gerührt und 280 g α -Aluminiumoxid des Typs CT3000SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen, zugegeben und über mehrere Tage bis zum Auflösen der Aggregate gerührt. Anschließend wurde diese Suspension auf ein Drahtnetz aufgebracht und bei 500 °C innerhalb kürzester Zeit verfestigt.

Beispiel 1.3.b.1 Hydrophobierung durch Zugabe von Silanen zum Sol bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes

30

60 g Tetraethylorthosilicat und 40 g Dynasilan F 8261 wurden mit 120 g entionisiertem Eis unter kräftigem Rühren bis zur Feinstverteilung des entstehenden Niederschlages gerührt. Nach

Zugabe von 40 g 65 %iger Salpetersäure wurde bis zum Klarwerden der Phase gerührt. 280 g α-Aluminiumoxid des Typs CT530SG der Fa. Alcoa, Ludwigshafen wurden zugegeben und das Sol über 3 Tage bis zum Auflösen aller Aggregate gerührt. Anschließend wurde diese Suspension auf ein Aluminiumnetz aufgebracht und bei 500 °C innerhalb kürzester Zeit verfestigt.

Beispiel 1.3.b.2 Hydrophobierung durch Zugabe von Silanen zum Sol bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes

10 Der Versuch aus Beispiel 1.1.b.1 wurde wiederholt, aber es wurden 40 g Methyltriethoxysilan an Stelle des Dynasilan F 8261 eingesetzt.

Beispiel 1.3.b.1 Hydrophobierung durch Zugabe von Silanen zum Sol bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes

15 Der Versuch aus Beispiel 1.1.b.1 wurde wiederholt, aber es wurden 40 g i-Butyltriethoxysilan an Stelle des Dynasilan F 8261 eingesetzt.

Beispiel 1.4.a.1 Hydrophobierung durch Zugabe von Wachsen und / oder Polymeren

20 80 g Titanetraisopropylat wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wurde mit 120 g Salpetersäure (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) und 5 g Polytetrafluorethylen Pulver wurde bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Anschließend 25 wurde diese Suspension auf einen porösen Träger entsprechend Beispiel 1.1 aufgebracht und bei 500 °C innerhalb innerhalb kürzester Zeit verfestigt.

Beispiel 1.4.a.2 Hydrophobierung durch Zugabe von Wachsen und / oder Polymeren

30 Der Versuch wurde mit den Parametern wie in Beispiel 1.4.a.1 wiederholt. Statt 5 g Polytetrafluorethylen wurden 5 g Polyethylen eingesetzt.

Beispiel 1.4.a.3 Hydrophobierung durch Zugabe von Wachsen und / oder Polymeren

Der Versuch wurde mit den Parametern wie in Beispiel 1.4.a.1 wiederholt. Statt 5 g Polytetrafluorethylen wurden 5 g Polypropylen eingesetzt.

5

Beispiel 1.4.b Hydrophobierung durch Zugabe von Wachsen und / oder Polymeren

80 g Titanetraisopropylat wurden mit 20 g Wasser hydrolysiert und der entstandene Niederschlag wurde mit 120 g Salpetersäure (25 %ig) peptisiert. Diese Lösung wurde bis zum Klarwerden gerührt und nach Zugabe von 40 g Titandioxid der Fa. Degussa (P25) und 15 g Polyimid-Pulver wurde bis zum Auflösen der Agglomerate gerührt. Anschließend wurde diese Suspension auf einen porösen Träger entsprechend Beispiel 1.1 aufgebracht und bei 500 °C innerhalb kürzester Zeit verfestigt. Eine gute Hydrophobierung erfolgt in diesem Fall erst nach vollständiger Umwandlung (Carbonisierung und Imidisierung) des Polyimids.

15

Beispiel 1.5 Randwinkelmessungen

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der Randwinkelbestimmungen nach der Methode des sitzenden Tropfens, für Wasser gegenüber Luft aufgeführt, die an den in den Beispielen 1.1 bis 1.4.b hergestellten Verbundwerkstoffen vorgenommen wurden.

Beispiel	Hydrophobierende Komponente	Randwinkel [°]
1.1	---	0
1.2.a	Dynasilan F 8261	145
1.2.b	Methyltriethoxysilan	136
1.3.a.1	Dynasilan F 8261	139
1.3.a.2	Methyltriethoxysilan	134
1.3.a.3	i-Butyltriethoxysilan	110
1.3.b.1	Dynasilan F 8261	141
1.3.b.2	Methyltriethoxysilan	134
1.3.b.3	i-Butyltriethoxysilan	109
1.4.a.1	Polytetrafluorethylen	148
1.4.a.2	Polyethylen	132
1.4.a.3	Polypropylen	136
1.4.b	Polyimid	108

Patentansprüche

1. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff auf Basis zumindest eines durchbrochenen und stoffdurchlässigen Trägers, der auf zumindest einer Seite des Trägers und im Inneren des Trägers eine anorganische Komponente aufweist, die im wesentlichen eine Verbindung aus einem Metall, einem Halbmetall und/oder einem Mischmetall mit zumindest einem Element der 3. bis 7. Hauptgruppe aufweist,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Verbundwerkstoff hydrophobe Eigenschaften aufweist.
- 10 2. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß die inneren und äußeren oder die inneren oder äußeren Oberflächen des Verbundwerkstoffes hydrophobe Schichten tragen.
- 15 3. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß die inneren und/oder äußeren Oberflächen des Verbundwerkstoffes zumindest eine Alkyl-, Fluoralkyl-, und/oder Aryl-Gruppen aufweisende Schicht tragen.
- 20 4. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Verbundwerkstoff an den inneren und/oder äußeren Oberflächen eine Wachs- und/oder Polymerschicht trägt.
- 25 5. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß das in den hydrophoben Schichten vorhandene hydrophobe Material einen Schmelz- und/oder Erweichungspunkt unterhalb von 500 °C besitzt.
- 30 6. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,

daß die hydrophoben Schichten zumindest ein hydrophobes Material ausgewählt aus Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylidenchlorid, Polyisopren, Polybutadien, thermisch behandeltem Polyimid, thermisch behandeltem Polyetherimid, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyacrylat, Polymethacrylat, Polyimidazol oder ein Gemisch dieser Polymere aufweist.

- 5 7. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
daß der hydrophobe, stoffdurchlässige Verbundwerkstoff einen Anteil an hydrophobem
10 Material von 0,0001 Gew.-% bis 40,0 Gew-% aufweist.
- 15 8. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß der hydrophobe, stoffdurchlässige Verbundwerkstoff einen Anteil an hydrophobem
Material von 0,01 % bis 20 % aufweist.
- 20 9. Stoffdurchlässiger Verbundwerkstoff nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
daß sich das hydrophobe Material chemisch und physikalisch oder chemisch oder
physikalisch vom bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes eingesetzten Material
unterscheidet.
- 25 10. Verfahren zur Herstellung eines stoffdurchlässigen Verbundwerkstoffes gemäß einem der
Ansprüche 1 bis 9, bei welchem auf zumindest einen durchbrochenen und stoffdurch-
lässigen Träger zumindest eine Suspension gebracht wird, die zumindest eine anorganische
Komponente aus zumindest einer Verbindung zumindest eines Metalls, eines Halbmetalls
oder eines Mischmetalls mit zumindest einem der Elemente der 3. bis 7. Hauptgruppe und
ein Sol aufweist, und diese Suspension durch zumindest einmaliges Erwärmen auf oder im
oder aber auf und im Trägermaterial verfestigt wird, dadurch gekennzeichnet, daß
30 zumindest eine der verwendeten anorganischen Komponenten hydrophobe Eigenschaften
aufweist und/oder zumindest ein hydrophobes Material und/oder ein
Hydrophobierungsmittel dem Sol und/oder der Suspension zugegeben wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10,
dadurch gekennzeichnet,
daß das Sol und/oder die Suspension hydrophobe Materialien, hydrophobe Partikel
und/oder hydrophobierende Stoffe aufweist.
5
12. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
daß die hydrophoben Materialien oder Partikel einen Schmelz- oder Erweichungspunkt
10 unterhalb von 500 °C aufweisen.
13. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
daß als hydrophobes Material ein Wachs und/oder ein Polymer und/oder ein Alkyl-,
15 Fluoralkyl- oder Arylsilan eingesetzt wird.
14. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
daß als hydrophobes Material ein Polyethylen, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polystyrol,
20 Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyvinylidenchlorid, Polyisopren,
Polybutadien, Polyimid, Polyetherimid, Polysulfon, Polyethersulfon, Polyacrylat,
Polymethacrylat, Polyimidazol oder ein Gemisch dieser Polymere eingesetzt wird.
15. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 14,
25 dadurch gekennzeichnet,
daß ein Sol eingesetzt wird, welches von 0,001 Gew.-% bis 50 Gew.-% hydrophobes oder
hydrophobierendes Material aufweist
16. Verfahren nach Anspruch 15,
30 dadurch gekennzeichnet,
daß ein Sol eingesetzt wird, welches von 0,01 Gew.-% bis 25 Gew.-% hydrophobes oder
hydrophobierendes Material aufweist.

17. Verfahren nach zumindest einem der Ansprüche 10 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
daß das hydrophobe bzw. hydrophobierende Material oder das Polymer oder der Wachs
durch eine Behandlung chemisch und physikalisch oder chemisch oder physikalisch
verändert wird.
18. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 als
Membran bei Membrandestillationen.
19. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 in
der Pervaporation
20. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 in
der Dampfpermeation.
21. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 für
die Aufkonzentrierung temperaturempfindlicher Stoffe.
22. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 als
Membran in Membranreaktoren.
23. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9 als
Membran in der Membranfiltration.
24. Verwendung eines Verbundwerkstoffes gemäß zumindest einem der Ansprüche 1 bis 9
zum Einbringen von Gasen in Flüssigkeiten.

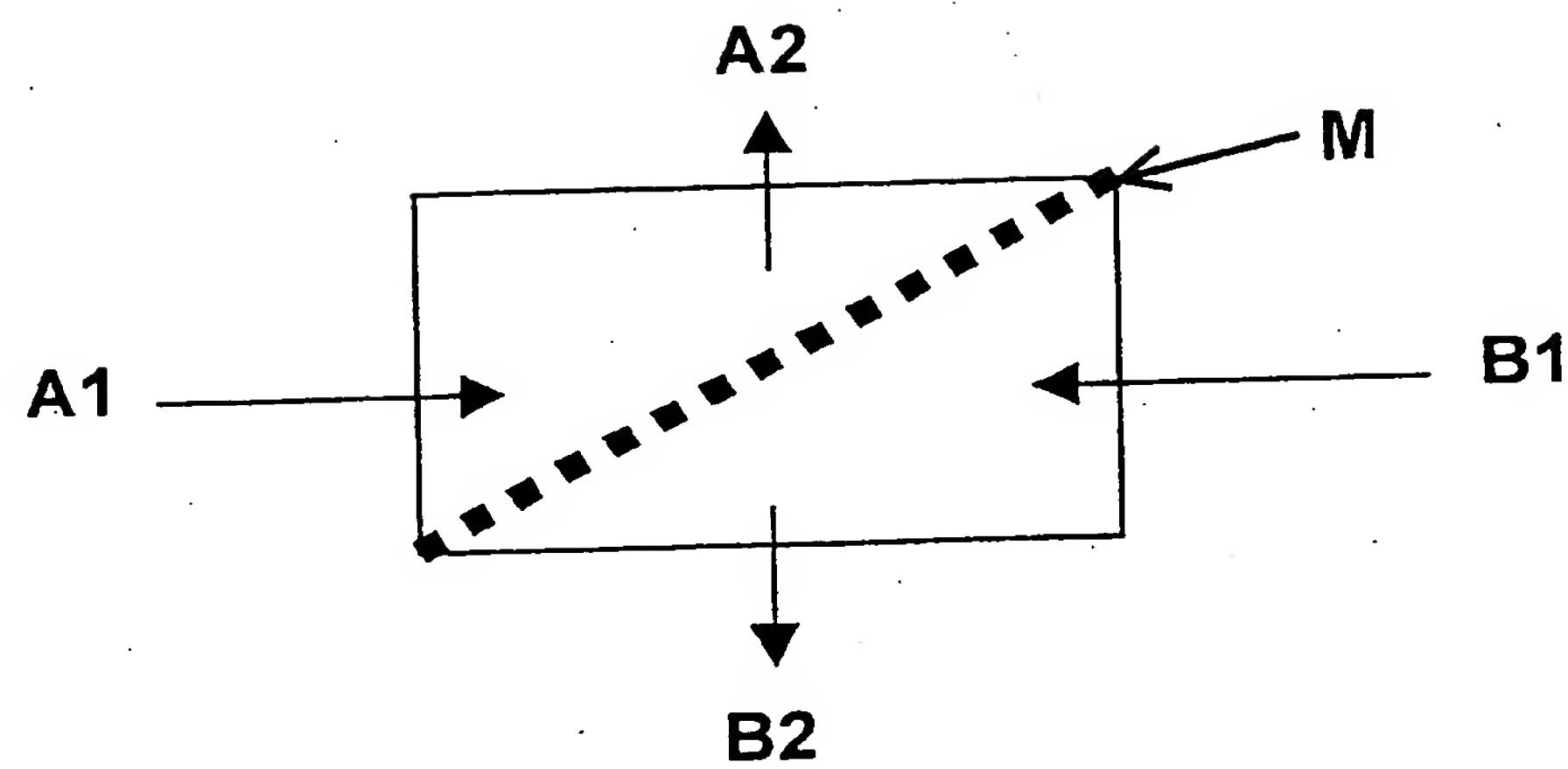


Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/DE 99/00876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01D71/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 238 569 A (SORIA RAYMOND ET AL) 24 August 1993 (1993-08-24) column 1, line 50 -column 2, line 20 column 3, line 17 - line 44 ---	1,2,4,23
A	GB 2 014 868 A (CORNING GLASS WORKS) 5 September 1979 (1979-09-05) page 1, line 12 - line 18 page 1, line 108 - line 116 page 2, line 10 - line 69 ---	3,10,11
X	1,4,22, 24	
A	10,15,16	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 030 (C-400), 29 January 1987 (1987-01-29) & JP 61 200809 A (HITACHI LTD), 5 September 1986 (1986-09-05) abstract ---	1,18
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

14 September 1999

24/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Faria, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No

PCT/DE 99/00876

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 228 (C-0944), 27 May 1992 (1992-05-27) & JP 04 045829 A (SHIN ETSU POLYMER CO LTD), 14 February 1992 (1992-02-14) abstract -----	1,19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/00876

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5238569	A 24-08-1993	FR CA DE DE DK EP ES JP JP	2679466 A 2074577 A 69211433 D 69211433 T 524592 T 0524592 A 2088055 T 2622225 B 7178326 A	29-01-1993 26-01-1993 18-07-1996 24-10-1996 28-10-1996 27-01-1993 01-08-1996 18-06-1997 18-07-1995
GB 2014868	A 05-09-1979	DE FR JP	2905353 A 2418007 A 54126678 A	06-09-1979 21-09-1979 02-10-1979
JP 61200809	A 05-09-1986	NONE		
JP 04045829	A 14-02-1992	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00876

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 B01D71/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 238 569 A (SORIA RAYMOND ET AL) 24. August 1993 (1993-08-24) Spalte 1, Zeile 50 - Spalte 2, Zeile 20 Spalte 3, Zeile 17 - Zeile 44 ---	1,2,4,23
A	GB 2 014 868 A (CORNING GLASS WORKS) 5. September 1979 (1979-09-05) Seite 1, Zeile 12 - Zeile 18 Seite 1, Zeile 108 - Zeile 116 Seite 2, Zeile 10 - Zeile 69 ---	3,10,11
X		1,4,22, 24
A		10,15,16
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 030 (C-400), 29. Januar 1987 (1987-01-29) & JP 61 200809 A (HITACHI LTD), 5. September 1986 (1986-09-05) Zusammenfassung ---	1,18
	-/-	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14. September 1999

24/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Faria, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: als Aktenzeichen

PCT/DE 99/00876

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 228 (C-0944), 27. Mai 1992 (1992-05-27) & JP 04 045829 A (SHIN ETSU POLYMER CO LTD), 14. Februar 1992 (1992-02-14) Zusammenfassung -----	1,19

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat'les Aktenzeichen

PCT/DE 99/00876

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5238569 A	24-08-1993	FR 2679466 A CA 2074577 A DE 69211433 D DE 69211433 T DK 524592 T EP 0524592 A ES 2088055 T JP 2622225 B JP 7178326 A	29-01-1993 26-01-1993 18-07-1996 24-10-1996 28-10-1996 27-01-1993 01-08-1996 18-06-1997 18-07-1995
GB 2014868 A	05-09-1979	DE 2905353 A FR 2418007 A JP 54126678 A	06-09-1979 21-09-1979 02-10-1979
JP 61200809 A	05-09-1986	KEINE	
JP 04045829 A	14-02-1992	KEINE	